云 南 植 物 研 究 1987; 9(1): 119—128
Acta Botanica Yunnanica

综　述

植源性蜕皮激素的结构相关性
及其在植物体中的生物合成途径

邱明华　聂瑞麟
（中国科学院昆明植物研究所，昆明）

摘要　本文通过综述九种植物中蜕皮激素之间的相互关系，在前人阐述 C_{27} 植源性蜕皮激素生源的基础上，讨论了 C_{27}、C_{28}、C_{29} 植源性蜕皮激素生物合成过程中的共性，并认为它们在生源上有共同生源前体。还指出了某些较特殊蜕皮激素生物合成的机制。这些设想对认识这类物质作用于动植物新陈代谢过程中的各自特点是会有意义的。

关键词　蜕皮激素；植源性蜕皮激素；生物合成；生源

蜕皮激素是昆虫体内含量极微而具有控制昆虫生长发育生理活性的一类甾体化合物，其化学结构为7-烯-6-酮多羟基甾醇。这类化合物首先由Karlson等从家蚕蛹中分离出具有蜕皮活性的α-蜕皮激素（α-ecdysone）晶体，在母液中还得到蜕皮活性更强的β-蜕皮激素(β-ecdysone)，并确定了它们的化学结构。迄今为止，昆虫及甲壳动物中已发现七种蜕皮激素。1966年，Nakanishi等在研究抗肿瘤植物台湾罗汉松（*Podocarpus nakaii*）时，分离出具有与α-ecdysone相似结构，相似生物活性的百日青甾酮A(ponasterone A)。这一发现不仅为动植物界的统一在理论上提供了新证据，而且人类可以利用植源性蜕皮激素调节控制昆虫的生长发育，产生巨大的社会效益和经济效益。为此植源性蜕皮激素的研究工作曾吸引了一代科学家参加；至今，已从植物中发现了约60种蜕皮激素[1]。

蜕皮激素在植物界中分布相当广泛，它存在于蕨类、裸子、被子植物等高等植物的许多类群中；分布最广泛的是β-ecdysone。目前已发现的近60种植源性蜕皮激素，化学结构各异，具有 C_{27} 骨架的为数最多，C_{28}、C_{29} 及 C_{21}、C_{19} 骨架的也有；一般都显示或强或弱的昆虫蜕皮活性，个别的没有蜕皮活性，如旌节花甾酮D（stachysterone D）[2]，有的甚至有抗蜕皮活性，如筋骨草内酯(ajugalactone)[3]。关于植源性蜕皮激素的生物合成，已有大量研究报告；本文试图在前人工作的基础上，结合这类化合物的结构相关性，讨论它们的生物合成途径。

1986-01-06收稿

1. C_{27}骨架植源性蜕皮激素

Heftmann, Hikino, Sauar, Souza等人，用 ^{14}C 同位素示踪方法证实了乔形罗汉松（*Podocarpus elatus*）[4, 5]，大叶罗汉松（*P. macrophyllus*）[6]，水龙骨（*Polypodium vulgare*）[7] 中的 α-ecdysone, β-ecdysone, ponasterone A，水龙骨素B（polypodine B）等是以胆甾醇（cholesterol）为前体，在植物代谢过程中合成产生的。在酶的作用下，胆甾醇氧化形成7-烯-6-酮甾体骨架后，又经过一系列氧化、酰化、脱水、重排以及配糖化等生物化学过程，在植物体内形成了一系列蜕皮激素类化合物。我们将一些植物中蜕皮激素的结构相关性及其可能的生物合成途径列举如下。

例1. 凤尾蕨（*Pteridium aquilinum*）中含有α-ecdysone（1），β-ecdysone（2），蕨类甾酮（pterosterone）(4）和百日青甾甙A（ponasteroside A）(5）[8, 9]（图1）。

图1 凤尾蕨中蜕皮激素间关系

Fig. 1 Interrelation of phytoecdysones in *Pteridium aquilinum*

例2. 中型陆均松（*Dacrydium intermedium*）中含有polypodine B（3），β-ecdysone（2），百日青甾酮C（ponasterone C）（6），β-蜕皮素-2-肉桂酸酯（β-ecdysone-2-cinnamate）(7），水龙骨素B-2-肉桂酸酯(polypodine B-2-cinnamate)（8），百日青甾酮C-2-肉桂酸酯（ponasterone C-2-cinnamate）(9），β-蜕皮素-3-P-香豆精甙（β-ecdysone-3-P-coumarate）(10)[10, 11]（图2）。

例3. 中华旌节花（*Stachyuras praecox*）中含有β-ecdysone（2），旌节花甾酮A、B、C、D（stachysterone A、B、C、D）(11, 12, 13, 14)[12, 13]（图3）。

例4. 紫背金盘（*Ajuga nipponensis*）中含有β-ecdysone（2），polypodine B（3），stachysterone D(14)，筋骨草素D（ajugasterone D）（5）[14]（图4）。

例5. 海南陆均松（*Dacrydium pierrei*）中含有（β-ecdysone（2），筋骨草素C（ajugasterone C）(16)，ponasterone A（17），海南陆均松甾酮(dacryhainansterone)（18）[15]（图5）。

例6. 露水草（*Cyanotis arachnoidea*）中含有β-ecdysone（2），β-蜕皮激素

-2-乙酸酯（β-ecdysone-2-acetate）(19)，ajugasterone C (16)，dacryhainansterone (18) [16]*（图6）。

例7.布拉岵卡蝇子草（*Silene brachuica*）中含有β-ecdysone（2），牡荆甾酮E(viticosterone E)(20)，polypodine B（3），祈州漏卢草甾酮A(intergristerone A)(21)，蝇子草甾酮甙A，B，C（sileneoside A，B，C）(22，23，24)，还含有α-蜕皮激素-22-磺酸钠盐（α-ecdysone-22-sulfate）(25) [17—20]（图7）。

图2　中型陆均松中蜕皮激素间关系

Fig. 2 Interrelation of phytoecdysones in *Dacrydium intermedium*

图3　中华旌节花中蜕皮激素间关系

Fig. 3 Interrelation of phytoecdysones in *Stachyuras praecox*

* 聂瑞麟等，待发表资料。

图 4 紫背金盘中蜕皮激素间关系

Fig. 4 Interrelation of phytoecdysones in *Ajuga nipponensis*

图 5 海南陆均松中蜕皮激素间关系

Fig. 5 Interrelation of phytoecdysones in *Dacrydium pierrei*

图 6 露水草中蜕皮激素间关系

Fig. 6 Interrelation of phytoecdysones in *Cyanotis arachnoidea*

图 7　布拉岵卡蝇子草中蜕皮激素间关系

Fig. 7 Interrelation of phytoecdysones in *Silene brachuica*

凤尾蕨中，虽然还没有得到以游离态形式存在的ponasterone A（17），但分离到其配糖体ponasteroside A（5）和氧化物 pterosterone（4）。显然，二者的形成都是以ponasterone A 作为中间体的。海南陆均松和露水草中都没有分离出 dacryhainansterone（18）的单体，但都确证了它的天然存在。虽然海南陆均松中有ponasterone A（17）存在，露水草中也推测有ponasterone A（17）；ponasterone A 虽为多种蜕皮激素生物合成的中间体；但从生物合成的难易而言，这两种植物中的dacryhainansterone（18）似应来源于ajugasterone C的11-位羟基脱水过程，而不太可能来自 ponasterone A 的脱氢氧化过程。

天然存在植源性蜕皮激素的衍生物中，较多的是在2-位上有酰化取代的，如中型陆均松中的 β-ecdysone-2-cinnamate（7），polypodine B-2-cinnamate（8），ponasterone C-2-cinnamate（9），露水草中的 β-ecdysone-2-acetate（19），都是2-位酰化衍生物。此外，中型陆均松中的 β-ecdysone-3-P-coumarate（10）在3-位上酰化，而布拉岵卡蝇子草中viticosterone E（20）（首先从*Vitex megapotamica*中得到[12]）却是β-ecdysone-25-acetate。从化学观点来看，25-位是较难酰化的叔羟基，而2-位是较容易酰化的仲羟基。

虽然植源性蜕皮激素有很多羟基可以配糖化，但一般以游离状态存在于植物体内，很少以糖甙形式存在。过去很长一段时间里，仅从凤尾蕨中得到了单糖甙 ponasteroside A（5），为ponasterone A-3-glucoside。不久前，有人从布拉岾卡蝇子草中又分离出三个糖甙sileneoside A，B，C（22，23，24），分别为β-蜕皮素-22-α-D-半乳糖甙（β-ecdysone-22-α-D-galactoside）(22)，β-蜕皮素-3，22-双边-α-D-半乳糖甙（β-ecdysone-3，22-bis-α-D-galactoside）(23)，祈州漏卢草甾酮 A-22-α-D-半乳糖甙（intergristerone A-22-α-*D*-galactoside)(24)。植物体中蜕皮激素糖甙的生源与生理作用是值得研究的。而此植物中所含的α-ecdysone-22-sulfate（25）亦是十分新颖有趣，其作用也是值得注意的。

在植源性蜕皮激素的结构关系中，比较特殊的是旌节花中stachysterone A和B(11，12)，二者可能系由β-ecdysone脱水重排生成，其过程为：β-ecdysone脱去14-位羟基，13-位-CH_3转移到14-位，双键在12-位和13-位形成。这个重排的机制可能如下(图8)。

这个机制若成立，类似的重排也似应发生在stachysterone D（14），上，相似结构的stachysterone PI，PII（26，27）（图9）似乎也有可能存在于同一植物中，这一点有待于证实。

碳烯锚离子

图8 生成旌节花甾酮A，B（11，12）的重排机制

Fig. 8 Rearrangment mechanism of formed stachysterone A, B (11, 12)

图9 旌节花甾酮PI，PII（26，27）结构

Fig. 9 Structures of stachysterone PI, PII, (26, 27)

胆甾醇（cholesterol）在植物中分布很广。一般认为植物体内胆甾醇生物合成过程与动物中是一致的[22]，即通过链状三萜烯的环化等一系列过程合成产生[23，24]。形成胆甾醇后，在酶的作用下，氧化形成7-烯-6-酮甾体骨架，继而形成各种蜕皮激素。从生源上看，胆甾醇虽系C_{27}骨架蜕皮激素的前体；但有C_{27}骨架蜕皮激素存在的植物中，未必会有胆甾醇存在。

2. C_{28}、C_{29}骨架植源性蜕皮激素

前人已证明：甾体化合物的生物合成一般是以胆甾醇或其前体作为起始物质[25]。并提出了C_{28}、C_{29}骨架植物甾醇在胆甾醇及其类似物基础上合成的机制[26]，即通过蛋氨酸（methionine）将碳（甲基）加成到C_{27}骨架的侧链上产生。

有人认为：C_{28}、C_{29}骨架植源性蜕皮激素的生源前体可能为β-谷甾醇(β-sitosterol)，豆甾醇（stigmasterol），油菜甾醇（campesterol）等C_{28}、C_{29}骨架植物甾醇[1]。这种

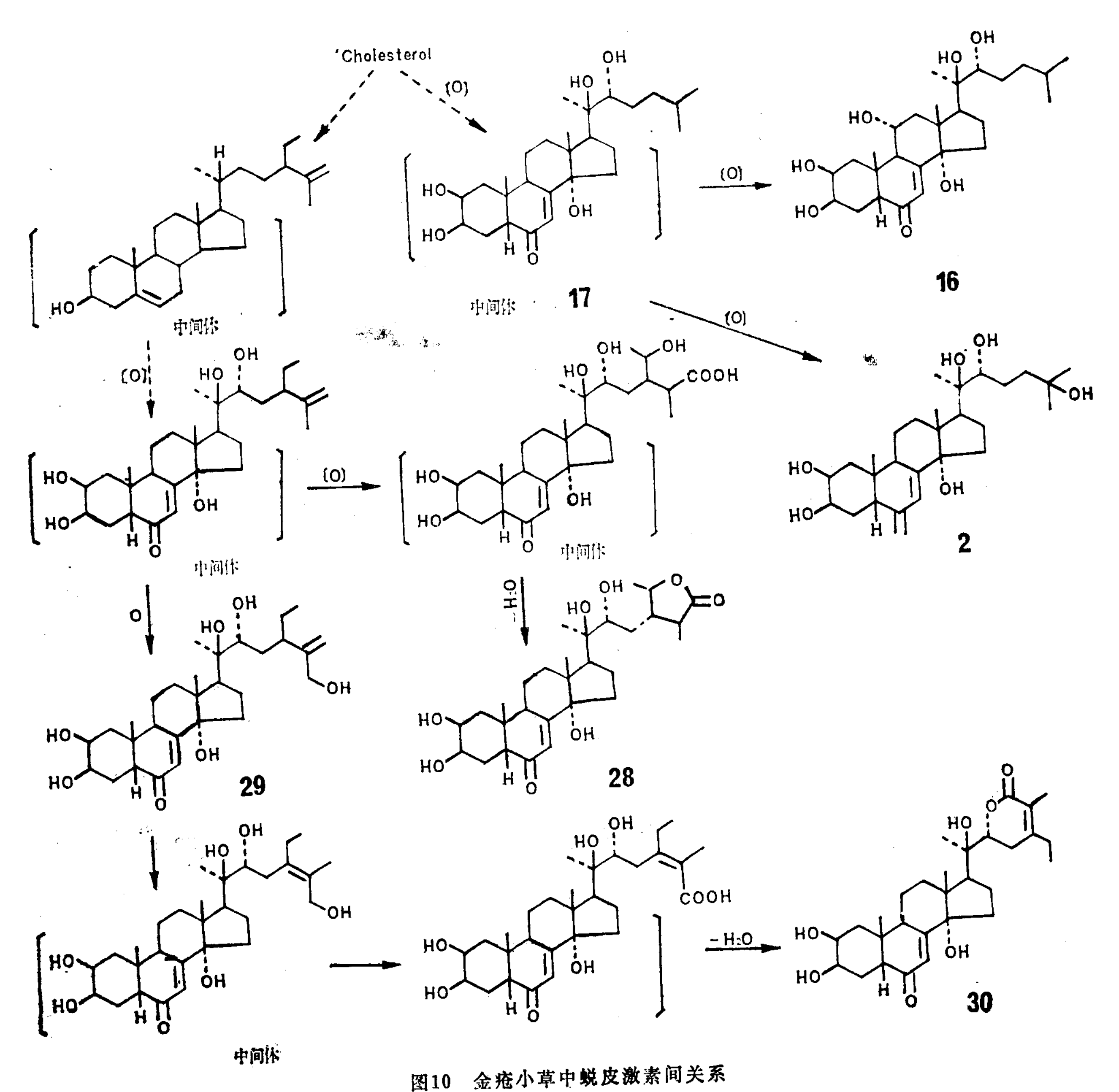


图10　金疮小草中蜕皮激素间关系

Fig. 10 Interrelation of phytoecdysones in *Ajuga decumbens*

情况可能是由于在酶的作用下，胆甾醇形成C_{28}、C_{29}骨架的植物甾醇，再氧化成7-烯-6-酮骨架，继而通过一系列氧化、脱水、酰化、重排等一系列生物化学过程形成各种各样的C_{28}、C_{29}骨架的蜕皮激素。这样设想，则使C_{27}、C_{28}、C_{29}骨架等植源性蜕皮激素有了一个共同的生源前体。它们的生物合成途径可能如下：

例8.金疮小草（*Ajuga decumbens*）中含有β-ecdysone（2），平卧川牛膝甾酮（cyasterone（28），筋骨草素B，C（ajugasterone B，C）（29，16），筋骨草内酯（ajugalactone）（30）[3，27，28]（图10）。

例9.头花杯苋（*Cyathula capitata*）中含有苋甾酮A，B（amarasterone A，B）(31，32)，cyasterone（28），异平卧川牛膝甾酮isocyasterone（33），sengosterone（34），川牛膝甾酮（capitasterone)(35)，前平卧川牛膝甾酮（precyasterone）(36)，poststerone（37）[29—35]（图11）。

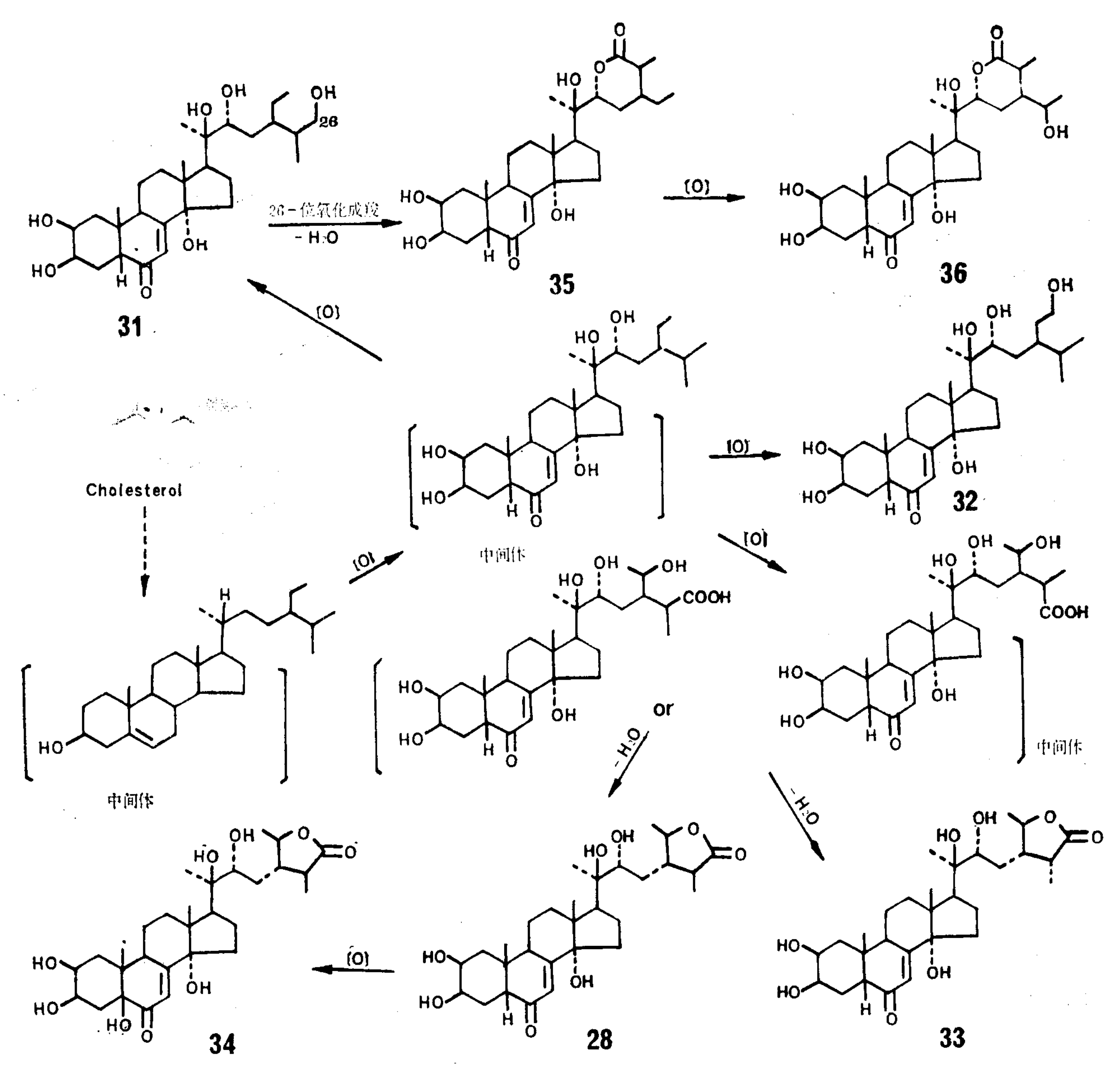


图11　头花杯苋中蜕皮激素间关系

Fig. 11 Interrelation of phytoecdysones in *Cyathula capitata*

头花杯苋中的C_{21}骨架蜕皮激素poststerone（37）(图12），以上几个头花杯苋中C_{29}骨架蜕皮激素，除sengosterone（34)外，都可以在20—22位间碳键氧化断裂而产生。

HO
HO
OH
H
O
37

图12　Poststerone（37）结构

Fig. 12 Structure of poststerone (37)

如前所述，前人已证明：胆甾醇是C_{27}骨架植源性蜕皮激素的生源前体；然而是否确为C_{28}、C_{29}及C_{21}骨架植源性蜕皮激素的前体，以及胆甾醇的某一前体能否直接合成蜕皮激素；及C_{27}、C_{28}、C_{29}、C_{21}骨架的植源性蜕皮激素是否有相类似的生物合成途径，这些均还有待于进一步证实。这一问题的阐明，将有助于进一步探讨植源性蜕皮激素的生源途径，并与昆虫及甲壳动物中蜕皮激素在生源上异同性加以比较。

致谢　杨崇仁、郝小江、刘润民等同志对本文进行了讨论，并予以修改。

参　考　文　献

1　Abubakirov N K. *Chem of Natural Compd* 1981；17:489
2　高桥信孝，丸茂晋吾，大岳望．生理活性天然物化学．东京：东京大学出版会，1973:119
3　Koreeda M, Nakanishi K, Goto M. *J Amer Chem Soc* 1970；92:7512
4　Heftmann E, Sauer H H, Bennett R D. *Naturwissenschaften* 1968；55:37
5　Sauer H H, Bennett R D, Heftmann E. *Phytochem* 1968；7:2027
6　Hikino H, Kohama T, Takemoto T. *Phytochem* 1970；9:367
7　Souze N J, Chisalberti E L, Rees H H et al. *Phytochem* 1970；9:1247
8　Takemoto T, Arihara S, Hikino Y et al. *Chem Pharm Bull* 1968；16:762
9　Takemoto T, Arihara S, Hikino H. *Tetrah Lett* 1968；4199
10　Russel G B, Fenemore P G, Horn D H S et al. *Australian J Chem* 1972；25:1935
11　Russel G B, Fenemore P G, Horn D H S et al. *Chem Commun* 1971；71
12　Imai S, Murata E, Fujioka S et al. *J Amer Chem Soc* 1970；92:7510
13　Imai S, Murata E, Fujioka S et al. *Chem Commun* 1970；352
14　中国科学院上海有机化学研究所昆虫激素组．化学学报　1981；39:466
15　侯嵩生，王国亮，夏克敏．植物学报　1982；24:347
16　聂瑞麟，许祥誉，何敏等．化学学报　1978；36:137
17　Saatov Z, Gorovits M B, Abdullaev N D et al. *Chem of Natural Compd* 1982；18:193
18　Saatov Z, Gorovits M B, Abdullaev N D et al. *Chem of Natural Compd* 1982；18:578
19　Saatov Z, Gorovits M B, Abdullaev N D et al. *Chem of Natural Compd* 1981；17:534
20　Saatov Z, Gorovits M B, Abdullaev N D et al. *Chem of Natural Compd* 1984；20:441
21　Rimpler H. *Tetrah Lett* 1969；329

22 Heftmann E. *Lloydia* 1968; 31:293
23 Rees H H, Goad L J, Goodwin T W. *Tetrah Lett* 1968; 723
24 Vasudevan T N. Secondary metabolism in plants and animals. New York: Academic Press, 1977:153
25 Reinhold L, Harborne J B, Swain T. Progress in phytochemstry vol 1. New York: Pergamon Press, 1977:258
26 Paolomanitto. Biosynthesis of natural products. New York: Halsted Press, 1981:314
27 Imai S, Murata E, Fujioka S et al. *Chem Commun* 1969; 546
28 Imai S, Fujioka S, Murata E et al. *Chem Commun* 1969; 82
29 Hikino H, Hikino Y, Nomtot K. *Tetrah* 1968; 24:4895
30 Hikino H, Nomoto K, Takemoto T. *Steroids* 1970; 16:393
31 Hikino H, Nomoto K, Ino R et al. *Chem Pharm Bull* 1970; 18:1078
32 Hikino H, Nomoto K, Takemoto T. *Tetrah Lett* 1969; 1417
33 Takemoto T, Nomoto K, Hikino H. *Tetrah lett* 1968; 4953
34 Takemoto T, Ogawa S, Nishimoto N. *Tetrah lett* 1968; 4929
35 Takemoto T, Hikino Y, Nomoto K. *Tetrah lett* 1967; 3191

INTERRELATIONS OF PHYTOECDYSONES ON THEIR CHEMICAL STRUCTURE IN SAME PLANT AND THEIR BIOSYNTHETIC PATHWAY IN PLANT

Qiu Minghua, Nie Ruilin

(Kunming Institute of Botany, Academia Sinica, Kunming)

Abstract In this review, in nine plants the interrelations of phytoecdysones on their chemical structure and their biosynthetic pathway have been discussed. We propose the general character of C_{27}、C_{28}、C_{29} phytoecdysones in their biosynthetic processes, which based on the biogenesis of C_{27} phytoecdysones was expounded, and consider the common biogenetic precursor existed, and suggest the biosynthetic mechanism of some special phytoecdysones, and predict some special new phytoecdysones (Fig. 9) possibly existed in the special plant.

Key words Ecdysone; Phytoecdysone; Biosynthesis; Biogenesis